

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

File copy

PAT-NO: JP359197127A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59197127 A

TITLE: MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: November 8, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAZAKI, SHUNPEI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

YAMAZAKI SHUNPEI

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59051685

APPL-DATE: March 16, 1984

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L031/04

US-CL-CURRENT: 148/DIG.146, 257/E21.101

ABSTRACT:

PURPOSE: To change an energy band continuously in the junction section of a semiconductor by joining a material having a different energy gap with the junction section or a section in the vicinity of the junction section.

CONSTITUTION: A silicide gas, such as silane, dichlorosilane, etc. is used as a first reactive gas, a carbide gas, such as methane, ammonia, oxygen, etc. as a second reactive gas for addition and phosphine, arsine or diborane as a third reactive gas for an impurity determining the conductivity of a semiconductor. A first nonsingle crystal semiconductor containing hydrogen or a halogen element is formed through high-frequency heating in $\sim 50\text{MHz}$ at

a

substrate temperature of room temperature $\sim 500^{\circ}\text{C}$. A second nonsingle crystal semiconductor is laminated on the nonsingle crystal semiconductor, thus forming a P-N, P-I or N-I junction. One of the first or second nonsingle crystal semiconductor is shaped while the quantity or kind of the second reactive gas for addition is made differ from that used for forming the other at that time.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197127

⑪ Int. Cl.³
H 01 L 21/205
31/04

識別記号

庁内整理番号
7739—5F
7021—5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月8日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 半導体装置作製方法

東京都世田谷区北烏山7丁目21
番21号

⑯ 特 願 昭59—51685
⑰ 出 願 昭53(1978)7月8日
⑱ 特 願 昭53—83467の分割
㉒ 発 明 者 山崎舜平

⑰ 出 願 人 山崎舜平
東京都世田谷区北烏山7丁目21
番21号

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置作製方法

2. 特許請求の範囲

1. 第1の反応性気体としてシラン、ジクロールシランのごとき珪化物気体、第2の添加物用の反応性気体としてメタン、アンモニア、酸素等の炭化物、窒化物または酸化物気体、半導体の導電性を決める不純物用の第3の反応性気体としてフォスヒン、アルシンまたはジボランとを有し、室温～500℃の基板温度で1～50MHzの高周波加熱により水素またはハロゲン元素を含む第1の非単結晶半導体を形成する工程と、該非単結晶半導体上に第2の非単結晶半導体を積層してPN、PIまたはNI接合を有せしめるに際し、前記第1または第2の非単結晶半導体の一方の形成には少なくとも前記第2の添加物用反応性気体が前記第2または第1の非単結晶半導体の他方の形成に用いられた前記第2の添加物用反応性気体に

比べ、量または種類を異ならせて形成することを特徴とする半導体装置作製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一導電型を有する水素またはハロゲン元素が添加された非単結晶、即ちアモルファスまたは多結晶の半導体上に、この半導体を構成する半導体材料に少なくともエネルギーバンドを変更しうる添加物を添加した異種導電型を有するアモルファスまたは多結晶の如き水素またはハロゲン元素が添加された非単結晶の半導体を積層して接合を構成させる半導体装置の作製方法に関する。

即ち、一導電型を有する珪素、ゲルマニウム、炭化珪素のごときアモルファス（純粋のアモルファスまたは5～100Åのショートレンジオーダーでの多結晶）または多結晶構造を有する半導体（以下これらを総称して非単結晶半導体という）またはこれに炭素、酸素または窒素などを均等に分散して添加せしめることを本発明の基礎とする。

また本発明における均等な分散とは、添加物の量子論的な波動が互いに局部的に相互作用を生ぜ

しめる方向になることをいう。

本発明は珪素、ゲルマニウム、炭化珪素の如きアモルファスまたは多結晶の半導体と、炭素、窒素または酸素を添加物として、半導体中に十分均等に分散させて添加した同一結晶構造の半導体を設け、異なるエネルギーギャップを有する半導体を互いに隣接させたこの境界またはその近傍におけるエネルギーバンドの遷移を連続的に行わしめることに関する。さらにこの境界またはその近傍にてPNまたはPINの接合部を設け、この接合部に光照射をすることにより、光起電力を発生せしめることに関する。

従来、異なるエネルギーバンドを有する半導体の境界を互いに接せしめた場合、その境界ではいわゆるヘテロ接合(hetero-junction)を構成していた。例えば、GaPとGaAsとを接合させた場合、ともにそれらは単結晶であるため、この2つのエネルギーギャップ(以下Egという)の界面には、第1図に見られる如く、不整合の階段型ヘテロ接合ができてしまった。不整合のため、他の例

えば $Ga_{0.9}Al_{0.1}As$ (1)、GaAs(2)の接合には、伝導帯(9)にはノッチ(3)、また価電子帯(10)には飛び(4)に加えて界面準位(5)が発生し、この界面準位(interface statesともいう)(以下Nsという)のためにこの接合部で電子またはホールのキャリアがこのNsを介して再結合をして消滅しまった。

その結果、キャリアのライフタイムを減少させ、さらにこの接合を用いて特定の作用例えば光起電力を発生せしめようとした場合、光励起された電荷が光起電力を発生する前に消滅してしまうという大きな欠点があった。さらにまたは半導体のPN接合ダイオードの特性を得んとしてしまった場合、逆方向対性の耐圧が弱くソフトダイオードになってしまった。第1図(A)はN型半導体とP型半導体(2)とがフェルミレベル(10)を共通とし、伝導帯(8)、価電子帯(9)が不連続に設けられたN-P接合の場合である。さらに他方、N型半導体(1)と他のN型半導体(7)とがN-N接合を構成して、第1図(B)においてはスパイク

(6)がNs(5)により発生し、電子の移動を妨げてしまう大きな欠点があった。本発明はかかるノッチ、飛び、スパイクの発生を防止する。即ち、この接合部においてエネルギーバンドを連続的に変化せしめることを大きな目的とする。さらにこれまでヘテロ接合に必然的に界面での結晶格子不整のために存在していた不對結合手、結晶欠陥に起因するNsの発生を本発明は除去またはきわめて少なくせしめたことを特徴とする。かかる構造即ち連続的な接合をエネルギーバンド的な観点において有していることにより、このエネルギーバンドの差を利用する新しい半導体装置への展開がきわめて飛躍的に可能となった。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

金属、半導体または絶縁体さらにまたはガラスまたはセラミックのごとき絶縁体上に金属膜等を一部または全部に被覆された複合の基板上に被膜を構成させた時、半導体となる材料、例えば珪素をシラン、ジクロールシランその他の珪化物気体を用いて被膜として形成せしめる。このため石

英等の耐熱ガラスまたはステンレスの反応炉の入り口側にシラン、ジクロールシランの如き珪化物気体と、水素または塩化水素の如きキャリアガスと、さらにリン、ヒ素、ボロンの如き半導体中で導電性を決める不純物をフォスヒン、アルシン、ジボランにより導入できるようにした。加えてメタン、アンモニア、酸素等の炭化物、窒化物、酸化物気体を混入できるようにした。また排気は真空ポンプを用い、反応炉内を0.001torrまで真空引きができるようにした。反応炉内に基板をサセプターにて保持して入れ、反応炉を0.1~10torrに真空引きをし、その基板に対し1~50MHzの高周波加熱またはそれと輻射加熱とを併用して加え、さらに反応性気体を励起または分解した。これら反応性気体は基板上に被膜となって形成される。この際この被膜は基板の温度より室温~500℃まではアモルファスで、また350℃~900℃では多結晶構造となった。

基板が単結晶を有したその上の被膜が900℃以上ではエピタキシャル成長される場合は単結晶

になるが、水素またはハロゲン元素が添加されないため、実験的にこれらの単結晶半導体が本発明の構造を有することは不可能であった。即ち、本発明とはまったく別に分類されるものであった。

本発明は非単結晶の被膜を作製することを第1の特長としている。この非単結晶被膜に対し、リン、ヒ素の如き半導体中でN型導電型を呈する不純物を $10^{14} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の濃度にフォスフィン (PH_3)、アルシン (AsH_3) を利用して混入させると、いわゆるN型半導体が作られる。また他方、ジボラン (B_2H_6) を同様の濃度用いて添加すると、P型の半導体になる。さらにこれらの不純物を全く添加しないと、真性または装置のバックグラウンドレベルの不純物の混入によるいわゆる実質的に真性の半導体になった。この非単結晶被膜には半導体を構成する材料、いわゆる珪素以外に水素、重水素または塩素の如きハロゲン元素が0.2 ~ 200原子%の濃度で添加されている。

これらは珪素の不對結合手と結合して再結合中心の発生を抑制し、電気的には中和（不活性）す

る作用を有する。この水素またはハロゲン元素の半導体膜の形成と同時にまたは被膜形成後の添加は、本発明を工業的に実用化するためのきわめて重要な要素であった。本発明において、再結合中心中和用の不純物の添加は、電気的な反応性気体の活性化と同時に添加される水素またはハロゲン元素を活性化することにより成就する方法を用いた。

さらに本発明の実施例においては、炭素、窒素、酸素を均質に分散して半導体中に添加した。炭素は CH_4 、 C_2H_6 を用いた。窒素はアンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4) を、また酸素は H_2O 、または O_2 とした。これら混合物としては N_2O 、 NO_2 、 CH_3OH その他のアルコール類、 CO_2 、 CO 等を水素等のキャリアガスを用いた反応炉内に導入し、さらに添加物を窒素と酸素または炭素と酸素というように2種類以上添加してもよい。酸素、窒素等を単結晶の半導体被膜形成後、後から添加しようとする、酸化珪素 ($E_g = 8\text{eV}$) または窒化珪素 ($E_g = 5.5\text{eV}$) になってしまい、絶縁物でしかなかった。しかしこれらの添加物を珪素被膜作製と同時に電気

または電気と熱とを併用して実施することにより添加すると、これらの添加物の化学量論比に応じて半導体は1.1eV から3eV (SiC)、5.5eV (Si_3N_4)、8eV (SiO_2) の中間の値を得ることができた。この被膜の E_g はモノクロメータまたは光励起法により測定した。

この E_g は2つの半導体において共に非単結晶構造を有しているため、界面のみに単結晶のヘテロ接合で知られる如き特定のNsが存在することがなく、さらにエネルギーバンドは伝導帯、価電子帯ともにある独立階段的な連続性を、またはなめらかな連続性を有して形成させることができた。

この異なる接合部での E_g の程度は、被膜形成速度 $0.1 \sim 10 \mu/\text{分}$ と調節し、加えて添加物のドーパ量をON/OFFに調整または連続的に階段を追って調整することにより成就した。しかし重要なことは、この異なる E_g の境界またはその近傍においては、製造方法にも起因するが、単結晶半導体のヘテロ接合に見られる格子不整合等によるNsは発生せず、また E_g のエッジである伝導帯および価電

子帯にはノッチ、スパイク等は存在しない。または実質的に存在しないことが判明した。これは E_g を水素またはハロゲン元素の不純物に添加するに加えて化学量論比に従って決めていることによるものと推察される。

本発明において、異なる E_g を有せしめる2つの半導体の一方が、純粋の半導体であって他方が添加物の加えられた半導体のみである必要はない。いずれにおいても同種の添加物がその量を変えて、例えば一方が $10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、他方が0.01~30原子%といったように添加されていれば、本発明を実施することができる。さらにまた一方は炭素を $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 例えば5~10原子%と添加物の種類を変えて行えばよいことはいうまでもない。

以上の理論および実施方法およびその結果より明らかなごとく、本発明は半導体の動作にきわめて重要な接合部またはその近傍で、異なる E_g の材料を接合することにより発生する従来期待しない要素であるノッチ、スパイク等と界面固有のNsとを排除し、いわゆる異なる格子定数の材料を接合

することに本質的に帰因する要素を排除したことがある。このためミクロな意味での格子不整を排除した非単結晶構造の半導体であることが本発明の重要な要旨である。

かかる非単結晶構造であって、かつ再結合中心を水素またはハロゲンにより中和したため、化学量論比に応じてエネルギーギャップを連続的に変えるいわゆる連続接合を有する半導体装置を完成させることができた。

第2図はかかる場合の E_g を変えた実施例である。

第2図(A)は接合部が境界となり、非単結晶半導体(11)はN型でW(WIDE) E_g (広いエネルギーギャップ、以下Wと略記する)、非単結晶半導体(13)はN(NALLOW) E_g (狭いエネルギーギャップ、N型と区別するため以下狭い E_g をLと略記する)のP型である。第2図(B)は同種のP型導電型であって、非単結晶半導体(11)がW— E_g であり、また非単結晶半導体(14)はN— E_g である。さらにまた第2図(C)はNP接合である。第2図(E)は滑らかに連続して設けられたNP接合

を構成している。第2図(F)は段階的なNP接合を構成している。

第3図は1つの半導体中に2つの接合を有せしめたものである。第3図(A)はW—L—WのNPNトランジスタである。LのP型領域で、電荷の E_g により決められた再結合を促進させることができる。第3図(B)はL—W—LのPNPトランジスタである。第3図(C)はL—W—LのNIPのNIP構成であり、第3図(D)はW—W—LのPIN構成である。これはW値により光を照射せしめるいわゆるフォトセルまたは太陽電池に対して高効率(1.5～3.0%)の変換効率を期待できる。第3図(E)はW—W—LのNPN、第3図(F)はL—W—WのPNPトランジスタである。

以上の説明においては、2つの半導体即ち異なる導電型の半導体であってかつ異なるエネルギーバンド構造であることを特色として記載した。しかし同一導電型即ち一定のPまたはN型の不純物濃度であって、かつ E_g が変化するが E_g が連続的または段階的に変化する半導体であっても本発明の

主張するところである。

この添加物は、その応用の目的により第2図および第3図において決定すればよい。しかしそれらは本発明をさらに工業的に普及せしめるための手段にすぎない。

本発明に関し、さらに具体例を示し、本発明を補完する。

具体例1

プラズマ気相反応法を用い、第2図(D)に示される構造の接合を作製した。即ち、反応炉内を0.001torrまで真空引きをした後、サセプタ上にステンレス基板を保持して導入した。13.56MHzの高周波加熱を反応内圧力0.3torrに反応性気体を導入した後加えた。反応性気体は SiH_4 とした。かくして基板上には、水素が添加されたアモルファス構造の非単結晶半導体を0.5 μ の厚さに形成した。さらに続いて CH_4 をシランに対し20%添加すべく $CH_4/SiH_4 \approx 1$ 、 $B_2H_6/SiH_4 \approx 1\%$ として加えた。かくして0.1 μ の厚さの第2の非単結晶半導体を作製した。

それぞれの非単結晶半導体をモノクロメータでその光学的エネルギーバンド巾を測定したところ、1.6eVおよび2.2eVであった。また上記のごとく、2つの半導体を積層して設け、さらに基板と第2の半導体上にアルミニウムを真空蒸着して形成させた電極との間に電圧を印加すると、PI接合が設けられているため、ダイオード特性が電圧を0～±5Vと変化した時に観察された。そしてこのダイオード特性より、エネルギーバンドは即ち電極面積1mm²で±1V加える時、順方向1.8mA、逆方向10nA以下のリーク電流のみであった。この値はP型の第2の半導体層を形成する際、メタンとシランとを同時に混入しない場合のPI接合に比べ逆方向リークが10³倍少なく、また順方向電流は1/7の0.26mAであることを考える時、接合特性を向上させ、かつ遷移領域でエネルギーバンドが連続している結果であると判断される。

以上の説明より明らかなごとく、本発明は実施例において珪素を中心として半導体を示した。しかし、本発明は単に珪素に限定されることなく、

ゲルマニウム、炭化珪素等であっても、その応用半導体装置に従って E_g の適当な制御を成就することにあり、さらにこれを実用化するため、 N_s を中和する水素、または塩素の如きハロゲン化合物が0.1~200原子%の濃度に添加された非単結晶半導体に基礎材料として用いたこと、これに酸素、窒素、炭素等の添加物を化学量論的に $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の範囲例えば炭素を0.1~80%、窒素を0.01~10%、さらに酸素を $10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と階段的または連続的に変化調節して添加したこと、このため異なる E_g を有する半導体が隣接してもその界面には格子不整等による N_s の発生を抑制できた。さらにP型、N型、I型の導電型およびその伝導度を不純物の種類およびその量を調整して添加することにより成就したこと、加えてこれら半導体装置を多量生産可能であり、かつ連続生産の可能なグロー放電または減圧化学蒸着(CVD)を用いて作製したことにある。その結果1つの半導体の厚さを $0.01 \mu \sim 10 \mu$ の範囲で自由に制御可能であり、PまたはN型の不純物も $10^{14} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の濃度

の範囲で制御可能であり、PN接合、PI接合、NI接合またはPNP、PIN等の多層接合が容易に作製できることがわかった。加えて多量生産が同一反応炉で連続的に実施できる等、工業的に全く新しい分野への道が開けたという大きな特徴を有する。

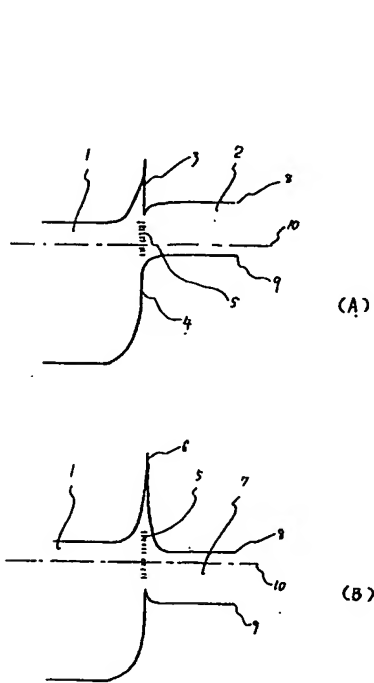
4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のヘテロ接合のエネルギーバンド図を示す。

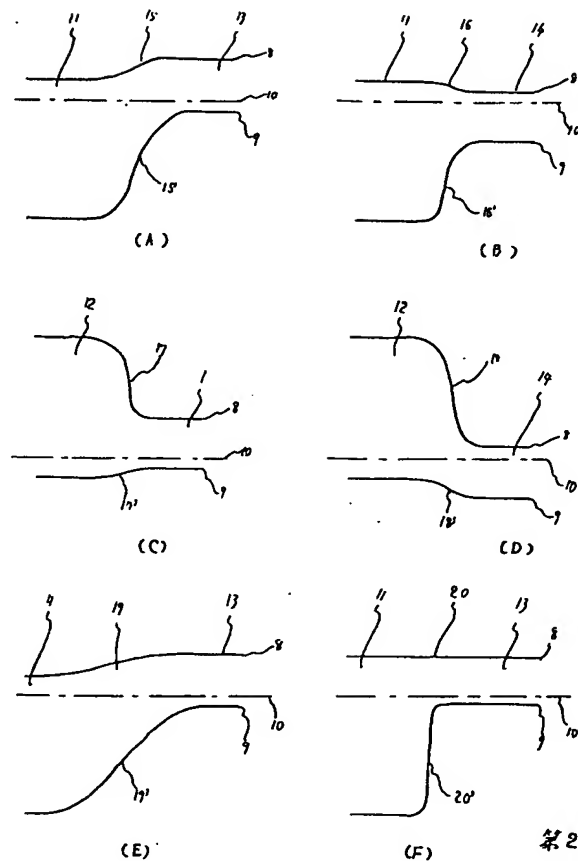
第2図および第3図は本発明の実施例を示す。

特許出願人

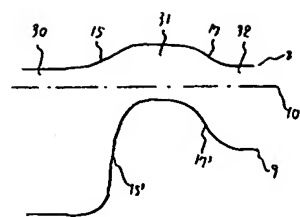
山 崎 舜 平



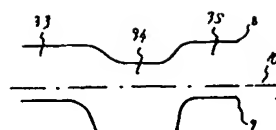
第1図



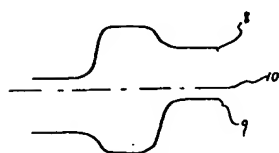
第2図



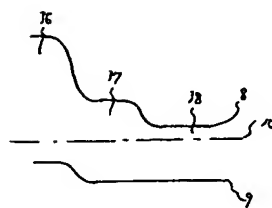
(A)



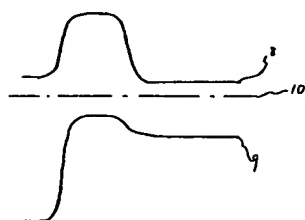
(B)



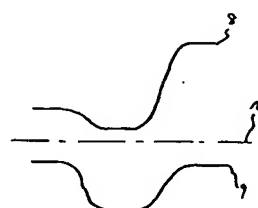
(C)



(D)



(E)



(F)

第3回